

PAT-NO: JP02000290629A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000290629 A
TITLE: HOT-MELT ADHESIVE
PUBN-DATE: October 17, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
OTSUKA, YOSHIHIRO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
DAICEL CHEM IND LTD	N/A

APPL-NO: JP11096818

APPL-DATE: April 2, 1999

INT-CL (IPC): C09J167/02, C09J153/00 , C09J163/08

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a hot-melt adhesive keeping adhesive force in an easily openable range, having smoothly releasable properties, having improved anti-blocking properties, and useful for sealing materials, etc., of food containers, by compounding an epoxidized diene-based block copolymer.

SOLUTION: This hot-melt adhesive comprises compounding (A) a polyester and/or a copolyester having a softening point of 100-180°C with (B) an epoxidized diene-based block copolymer in an amount of 3-100 pts.wt. per 100 pts.wt. of the component A. The component B is formed by partially epoxidizing unsaturated carbon atoms originated in a conjugate diene compound of a block copolymer comprising blocks of an aromatic compound and a conjugate

diene
compound, and preferably has an oxirane oxygen content of 0.2-4.0
wt.%, and
further, if necessary, is obtained by using, for example, a
thermoplastic
resin, especially a styrene-based thermoplastic elastomer, as a raw
material.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-290629
(P2000-290629A)

(43) 公開日 平成12年10月17日 (2000. 10. 17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 9 J 167/02		C 0 9 J 167/02	4 J 0 4 0
153/00		153/00	
163/08		163/08	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-96818

(22) 出願日 平成11年4月2日 (1999. 4. 2)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社
大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 大塚 喜弘

広島県大竹市玖波4丁目13-5-305

Fターム (参考) 4J040 EC212 ED031 ED041 ED051
JB01 MA02 MA10 NA06

(54) 【発明の名称】 ホットメルト接着剤

(57) 【要約】

【課題】 接着力を開封容易な範囲に保ち、スムーズな剥離性を有し、ブロッキング性を改良した易開封性ホットメルト接着剤を提供すること。

【解決手段】 軟化点が100℃以上180℃以下であるポリエステル及び又は共重合ポリエステル100重量部に対してエポキシ化ジエン系ブロック共重合体を3〜100重量部配合してなることを特徴とするホットメルト接着剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】軟化点が100℃以上180℃以下であるポリエステル及び又は共重合ポリエステル100重量部に対してエポキシ化ジエン系ブロック共重合体を3～100重量部配合してなることを特徴とするホットメルト接着剤。

【請求項2】エポキシ化ジエン系ブロック共重合体が、芳香族化合物のブロックと共役ジエン化合物のブロックからなるブロック共重合体の共役ジエン化合物に由来する不飽和炭素を部分的にエポキシ化したものであることを特徴とする請求項1記載のホットメルト接着剤。

【請求項3】エポキシ化ジエン系ブロック共重合体が、芳香族化合物のブロックと部分水添共役ジエン化合物のブロックからなるブロック共重合体の共役ジエン化合物に由来する不飽和炭素を部分的にエポキシ化したものであることを特徴とする請求項1記載のホットメルト接着剤。

【請求項4】エポキシ化ジエン系ブロック共重合体のオキシラン酸素濃度が0.2wt%以上4.0wt%以下であることを特徴とする請求項1～3記載のホットメルト接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ハインパクトポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート等の熱可塑性樹脂シートを真空成型して得られた容器を、アルミニウム箔、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート等のシート、又はそれらを成型した蓋体で密封する際に、シール材として使用するホットメルト接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】ハインパクトポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート等の熱可塑性樹脂シートを真空成型して得られた容器を、アルミニウム箔、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート等のシート、又はそれらを成型した蓋体で密封する方法としては、容器と蓋体のシール部を熱接着する方法がとられている。また、容器などの蓋を固定するためにシュリンクフィルムなどを使用する方法もとられていたが、作業性の面から帯状のフィルムを巻く方法が主流となっている。

【0003】容器と蓋体、あるいは蓋を固定するためのフィルムの帯をシール部で熱接着するには、フィルム、容器及び蓋体の片方、又は両方の接着面に低密度ポリエチレン、低分子量ポリエステル或いはエチレン酢酸ビニル共重合体等の低融点樹脂をラミネートしたシート素材を使用するか、シール部分にのみあらかじめホットメルト接着剤を塗布しておく方法がとられている。

【0004】ホットメルト接着剤は、ゴム系、エチレン酢酸ビニル系等非晶タイプのもと、ポリオレフィン

系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリウレタン系等結晶タイプのものに大別され、その接着性能に応じて包装、製本、木工をはじめ、自動車、電気、建築及び他のプロダクトアセンブリーへ利用が広がっている。

【0005】食品容器のシーリングに使用するホットメルト接着剤は、一般の接着のみを目的とした接着剤とは異なり、塗工性、気密性、耐水性、耐油性、耐アルカリ性、無毒性はもとより、以下のような特殊な品質が要求される。

【0006】(1) 接着力の調整が容易であること。容易に剥離できるような接着力として、700～2500g/15mmに設定できること。

(2) 剥離感が良好であること。内容物が溢れたり、飛散したりしないようスムーズな均等剥離ができること。

(3) 素材シートへ部分塗工するため、印刷方式の塗工が可能であり、乾燥後の塗工面のブロッキング性が優れていること。すなわち、保管時印刷及び接着剤を部分塗工したフィルムは、ロール状巻き物にして保管する。フィルムの表裏部は常時密着しているため、時間の経過の中で接着剤やインキによって接着現象を引き起こしてしまう。このような現象をおこさない接着剤であること。

(4) 接着温度範囲を容器又は蓋体の素材に応じて任意に設定できること。接着温度範囲は通常、140～200℃。

【0007】食品容器のシーリングに使用するホットメルト接着剤は、これらの要求性能を満足させるべく種々改良が試みられているが、すべての要求を満足させるものはあらわれていない。

【0008】ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ハインパクトポリスチレン等の熱可塑性樹脂シートを真空成型して得られた容器に、アルミニウム箔、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート等のシート又はそれらを成型した蓋体を使用され、ことに強度、透明性、耐熱性等の物理的性質で優れているポリエチレンテレフタレート(PET)が好んで使用されている関係上、そのシーリング材にはポリエステル系のホットメルト接着剤が検討されている。

【0009】ポリエステル系ホットメルト接着剤に前記要求性能を付与するために試みられた改良技術を例示すれば、ジカルボン酸とジオールの種類と分子量、結晶化度を調整したもの(接着28, 342～344頁・1984年)、テレフタル酸と1-4ブタンジオールを主原料に第3、第4成分を共重合したもの(接着28, 341頁・1984年、特開平1-299883号)、線状共重合ポリエステル樹脂と塩素化アイソタクチックポリプロピレンとを混合し、更にカルボキシ化ポリプロピレン樹脂の添加したもの(特開昭55-92778号)、テレフタル酸のポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレート、ポリオレフィン系樹脂とを混合したもの(特開昭60-180833号)、線状

ポリエステルとエチレン酢ビ共重合体とを混合したもの（特開昭60-173030号）、熱可塑性共重合ポリエステルとエポキシ樹脂、ナフタレンジアミンとを混合したもの（特開平1-268776号）等があげられる。

【0010】これらの改良効果をみると、手で開封できる程度の接着力に調整することによって易開封性（易剥離性、イージーオープン性と同義）が得られたと記載しているが、実用時の剥離速度で剥離する際のスムーズな剥離感、すなわち均等な連続剥離についてはまだ完全とはいえない。また、シート素材への接着剤の部分塗工後、ロール状又はシートで保存する間のブロッキングの問題についても解決されたとはいえない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、接着力を開封容易な範囲に保ち、スムーズな剥離性を有し、ブロッキング性を改良した易開封性ホットメルト接着剤を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するために、鋭意検討を重ねた結果、ポリエステル及び又は共重合ポリエステル100重量部に対して、調整剤としてエポキシ化ジエン系ブロック共重合体を3～100重量部配合してなるホットメルト接着剤が、接着力を開封容易な範囲に保ち、スムーズな剥離性を有し、かつブロッキング性を改良することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0014】本発明に使用するポリエステルは、テレフタル酸と1,4-ブタンジオールを主原料としたポリエステル樹脂の他、アジピン酸、セバチン酸、長鎖カルボン酸、カプロラクトンやエチレングリコール、プロピレングリコール、長鎖グリコールを第3、第4の成分として共重合した線状共重合ポリエステル樹脂が有用であるが、使用目的が易開封性を必要とすることを考慮すると、ガラス転移点75℃以下、特に作業性、及びホットメルト接着剤として利用する作業温度の面から軟化点100～180℃のポリエステルおよびまたは共重合ポリエステルが好ましい。軟化点が100℃以下であると接着剤としての強度が低く、ブロッキングを併発する場合もあり、実用レベルではない。また、軟化温度が180℃を超えるとホットメルト接着剤として利用する上で作業面、圧着温度を高くする必要があり、被着素材の変形などがおこり好ましくはない。

【0015】調整剤として使用するエポキシ化ジエン系ブロック共重合体は、芳香族ビニル化合物のブロックと共役ジエン化合物のブロックからなるブロック共重合体の共役ジエン化合物由来の不飽和炭素を部分的にエポキ

シ化したものである。エポキシ化ジエン系ブロック共重合体のエポキシ化前の素材はスチレン系熱可塑性エラストマーとして容易に入手することができる。たとえば、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-ブタジエン・イソプレンブロック共重合体などを挙げることができ、これらはシェル化学からカリフレックス、旭化成からタフブレン、アサブレン、日本ゼオンからクインタック、シェルからクレイトンDという商品名で上市されている。エポキシ化ジエン系ブロック共重合体とは、これらのスチレン系熱可塑性エラストマーのジエン成分を過酸酸などのエポキシ化剤でエポキシ化したもので、たとえば、ダイセル化学からエポフレンドという商品名で上市されている。

【0016】エポキシ化ジエン系ブロック共重合体のオキシラン酸素濃度は0.2wt%以上4.0wt%以下が好ましい。オキシラン酸素濃度が0.2wt%未満であるとポリエステルとの相容性が悪く、エポキシ化ジエン系ブロック共重合体の分散が悪くなり、接着特性にバラツキが大きくなる。また、オキシラン酸素濃度が4.0wt%を超えると得られる組成物の接着性が悪くなり、作業面での取り扱いが悪くなるので好ましくない。また、ポリエステル100重量部に対してエポキシ化ジエン系ブロック共重合体は3～100重量部であることが好ましい。エポキシ化ジエン系ブロック共重合体の含有量が3重量部未満であると容器素材との剥離強度が弱く、蓋あるいは蓋固定のフィルムとして使用できるものではない。100重量部を超えると組成物がブロッキングしやすくなり作業性が著しく低下する。

【0017】なお、本発明においては部分水添したエポキシ化ジエン系ブロック共重合体も使用することが出来る。芳香族化合物のブロックと共役ジエン化合物のブロックからなるブロック共重合体を水素添加する方法としては、たとえば特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報に記載された方法を採用することができる。特にチタン系水添触媒を用いて水添ブロック共重合体を合成すると耐候性、耐熱劣化性に優れた水添ブロック共重合体を得られるので好ましい。具体的には、特開昭59-133203号公報、特開昭60-79005号公報に記載された方法であって、不活性溶媒中でチタン系水添触媒の存在下に、上記のブロック共重合体を水素添加する。ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体の共役ジエン化合物に基づく脂肪族二重結合のうち水素添加する割合は、1～99%で、より好ましくは1～95%である。水素添加がこの範囲であれば、1分子当たり少なくとも2個のエポキシ基を有する。なお、部分水添ブロック共重合体も上市されており、これらを使用することもできる。

【0018】さらに、本発明においては、特性を満たす範囲で必要に応じて他の熱可塑性樹脂、特にスチレン系熱可塑性エラストマー、オレフィン系共重合体などを配

合してもよい。これらを配合することにより、接着組成物を安価にすることができる。このとき、エポキシ化ジエン系ブロック共重合体と他の熱可塑性樹脂の配合組成物のオキシラン酸素濃度が0.2wt%以上なければ、特性が保持できない。また、石油系樹脂、ロジン系誘導体、テルペン系誘導体などを配合することにより接着性、ブロッキング性を調整することができる。

【0019】本発明のホットメルト接着剤には、必要に応じて顔料、酸化防止剤、可塑剤、帯電防止剤、艶消剤、劣化防止剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、滑り剤、結晶核剤、シリカ、無機フィラー、粘度安定剤等を任意の割合で添加することができる。

【0020】本発明のホットメルト接着剤を構成するポリエステルおよび又は共重合ポリエステルとエポキシ化ジエン系ブロック共重合体は、十分に練込み分散されていることが重要である。このための方法としては、ポリエステルおよび又は共重合ポリエステルとエポキシ化ジエン系ブロック共重合体を2軸混練押出機を用いて混合した後、ペレット状にして、接着剤として供すればよい。あるいは有機溶媒にポリエステルおよび又は共重合ポリエステルとエポキシ化ジエン系ブロック共重合体を溶解させ、ポリエステルシートなどの支持体にコーティングをおこない乾燥し、接着層を有するシート状の複合体として供すればよい。

【0021】

【実施例】以下、実施例により、本発明のホットメルト接着剤を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0022】実施例、比較例に使用したポリエステル樹脂は、以下の通りである。

(1) ポリエステル樹脂[1]: バイロン200(東洋紡績(株)製 軟化点163℃)

(2) ポリエステル樹脂[2]: バイロン530(東洋紡績(株)製 軟化点114℃)

(3) ポリエステル樹脂[3]: ハーデック3410(旭化成(株)製 軟化点120℃)。

【0023】また、実施例および比較例に使用したエポキシ化ジエン系ブロック共重合体は、以下の通りである。

(1) エポキシ化ジエン系ブロック共重合体A: JSR TR2000(JSR製)を過酢酸でエポキシ化したもの。オキシラン酸素濃度 3.0wt%

(2) エポキシ化ジエン系ブロック共重合体B: クイック3450(日本ゼオン製)を過酢酸でエポキシ化したもの。オキシラン酸素濃度 0.8wt%

(3) エポキシ化ジエン系ブロック共重合体C: カリフレックスD1118X(シェル化学製)を過酢酸でエポキシ化したもの。オキシラン酸素濃度 1.5wt%

(4) エポキシ化ジエン系ブロック共重合体D: JSR TR2000(JSR製)を過酢酸でエポキシ化した

もの。オキシラン酸素濃度 4.5wt%。

【0024】比較例に使用したジエン系ブロック共重合体は、以下の通りである。

(1) ジエン系ブロック共重合体a: カリフレックス#1101(シェル化学(株)製)[スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体]

(2) ジエン系ブロック共重合体b: カリフレックス#1107(シェル化学(株)製)[スチレン-イソプレン-スチレン共重合体]。

【0025】(実施例1~7)上記の各樹脂、及び共重合体を表1に示す配合で、東洋精機製作所製二軸押出機(2D25W)に入れ、混練温度200℃で押出してペレット化した。次いでこれらのペレットを、トルエンに溶解し、20重量%のトルエン溶液にした。続いて、このトルエン溶液を50μmのアプリーターで180μmのポリエチレンテレフタレートシートに塗工し、80℃で5分間乾燥して約10μmの塗布膜を得た。これを180μmのポリエチレンテレフタレートシートに重ね、180℃、30kg/cm²、1~2秒の条件で熱圧着した後、熱圧着部を15mm巾の短冊状に切断し、接着力と剥離感の評価を行った。また、塗布膜をポリエチレンテレフタレートシートに重ね、40℃中50g/cm²の加圧下に15時間放置して、ブロッキング性の評価を行った。評価結果を表1に記す。

【0026】(比較例1~6)上記の各樹脂、及び共重合体を表2に示す配合で、東洋精機製作所製二軸押出機(2D25W)に入れ、混練温度230℃で押出してペレット化した。次いで実施例と同様にして塗布膜を得、実施例と同様に各物性の評価を行った。評価結果を表2に記す。

【0027】(実施例8)ポリエステル樹脂[3]100重量部、エポキシ化ジエン系ブロック共重合体A30重量部を東洋精機製作所製二軸押出機(2D25W)に入れ、混練温度200℃で押出してペレット化した。さらに、Tダイ押出機で厚み15μmのフィルムを作製し、180μmのポリエチレンテレフタレート(PET)のシートに重ね、接着層を有する積層シートを得た。この積層シートはブロッキング性の評価を行っても、剥れは生じなかった。これを180μmのポリエチレンテレフタレートシートに重ね、180℃、30kg/cm²、1~2秒の条件で熱圧着した。熱圧着部を15mm巾の短冊状に切断し、テンシロンによりT型剥離での接着力を測定した。その結果、接着力は2.4kg/15mm、剥離感とは○であった。

【0028】(各物性の評価方法)

(1) 接着力: テンシロンによりT型剥離での接着力を測定した。

(2) 剥離感: 剥離感とは、手でシートを剥離した時の剥離感がスムーズかどうかを評価した。評価結果は、○: 良好、△: やや悪い、×: 悪い、で表示する。

(3) ブロッキング性：ブロッキング性は、塗布膜をポリエチレンテレフタレートシートに重ね、40℃中50g/cm²の加圧下に15時間放置した後、剥離した際の塗布膜の剥れの有無で評価した。評価結果は、○：剥*

*れ無し、△：剥れやや有り、×：剥れ有り、で表示する。

【0029】

【表1】

実施例	1	2	3	4	5	6	7
○配合(重量部)							
・ポリエステル樹脂							
[1]	100	-	100	100	30	70	-
[2]	-	100	-	-	70	30	100
・エポキシ化ジエン系 ブロック共重合体							
A	3	50	-	-	5	-	5
B	-	-	10	-	5	20	-
C	-	-	-	10	-	-	-
○物性							
・接着力(kg/15mm)	1.0	1.9	1.8	2.3	1.5	2.2	1.2
・剥離感	○	○	○	○	○	○	○
・ブロッキング性	○	○	○	○	○	○	○

【表2】

比較例	1	2	3	4	5	6
○配合(重量部)						
・ポリエステル樹脂						
[1]	100	-	100	-	-	100
[2]	-	100	-	100	100	-
・エポキシ化ジエン系 ブロック共重合体						
C	-	-	-	-	-	110
D	-	50	-	-	-	-
・ジエン系ブロック 共重合体						
a	-	-	30	-	-	-
b	-	-	-	20	-	-
○物性						
・接着力(kg/15mm)	1.7	2.9	0.4	0.5	2.0	2.2
・剥離感	△	×	△	△	×	△
・ブロッキング性	△	△	△	×	×	×

【0030】

【発明の効果】本発明により、従来のホットメルト接着剤の均等剥離感とブロッキング性の問題を同時に改良することができた。これを実用面で評価すると、蓋成型用PETシートにあらかじめ印刷方式により本発明の接着※40

※剤を接着部となる部分に部分塗工しておけば、蓋体成型によって接着剤塗工済の蓋体を得ることができ、充填後に熱圧着することにより、易開封性のシーリングが、経済的な量産方式として可能となる。